

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-176339

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

H01B 13/00
C23C 26/00

(21)Application number : 11-362971

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 21.12.1999

(72)Inventor : KOGURE NAOAKI

(54) METHOD OF MANUFACTURING TRANSPARENT CONDUCTIVE BASE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a transparent conductive base material that can be manufactured on relatively simple equipment without a complicated process and without the need for a vacuum unit, and that has a good adhesiveness to a transparent conductive film.

SOLUTION: A transparent conductive film 6 with ultrafine particles 2 bonded together is formed on a surface of the base material by applying a solution with organic-coated metal ultra-fine particles 1 dispersed in a solvent to the transparent base material 5 and then heating the material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the transparent conductive base material characterized by forming in said base material front face the transparence electric conduction film which said ultrafine particles combined by heating it after applying the solution which made the solvent distribute the ultra-fine particle covered with the organic substance on a transparent base material.

[Claim 2] Said ultra-fine particle is the manufacture approach of the transparent conductive base material according to claim 1 characterized by particle size being 1-20nm.

[Claim 3] Said ultra-fine particle is the manufacture approach of the transparent conductive base material according to claim 1 or 2 characterized by being a silver ultrafine particle.

[Claim 4] The transparent conductive base material characterized by forming in a transparent base material front face the electric conduction film which consists of a metaled ultrafine particle.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the transparent conductive base material in which the transparency electric conduction film was formed on base materials, such as transparent plastic film, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thing in which the transparency electric conduction film was formed on transparent plastic film is widely used as a transparent conductive film as electrode layers, such as a solar battery, and a display device, photo-electric-conversion equipment. It is used also for an electric application like a translucency planar heating element and an antistatic display window, and an optical application like a heat ray cutoff aperture or solar collection-of-heat dexterous permselective membrane, and has the function which can be developed in an extensive field. A transparent conductive film is a film in which the transparency electric conduction film which has conductivity was formed here, having transparency on the film which consists of transparent macromolecule resin which is originally an electric insulator. The above-mentioned transparency electric conduction film has big conductivity and the good translucency in a visible region, and it is required that the reflective power in an infrared region should be still higher. On the other hand, when the electric conduction film is divided roughly, it is practically divided into a metal membrane and the oxide-semiconductor film, there are Au, Ag, Cu, Pd, Pt, aluminum, Cr, Rh film, etc. as a former example, and there are In₂O₃, SnO₂, Cd₂ SnO₄, CdO film, etc. as a latter example. Among these, when using silver (Ag), taking advantage of the good electrical conductivity of especially silver, it is used more often as alternative electric conduction film, such as electrode wiring.

[0003] The conductivity of what is depended on gold as transparency electric conduction film using a metaled thin film here is 10-102ohm/**, and although, as for conductivity and transparency, transparency falls with the not not much sufficient adhesion of 70 - 80%, and the polyester film which is a substrate although it is good somewhat rather than Au, the thin film of Pd is put in practical use. As for the transparent conductive film using such a metal thin film, it is common to form a metaled thin film by the sputtering method here. Moreover, although it is inferior a little in chemical stability as compared with SnO₂ since conductivity is [the indium oxide (Indium Tin Oxide:ITO) which doped tin] 102-106ohm/** as an example of the transparent conductive film using the oxide semiconductor film and transparency is 80 - 88%, it excels in transparency and conductivity and is used widely. As a method of forming this ITO film, a vacuum deposition method, the sputtering method, etc. using the indium oxide which added tin are used. Moreover, it is the film of the shape of sandwiches of the oxide semiconductor film and a metal thin film. TiO₂ / Ag/TiO₂ It is known that conductivity and transparency are 1-10ohm/**, and 75 - 85%, and conductivity and transparency of film are good. Moreover, the conductivity of the polyelectrolyte film and transparency are 106-1010ohms / ** (it is dependent on humidity), and 80 - 85%.

[0004] Such transparent conductive film is transparent on the giant-molecule base film used as a base material, and although created by forming and depositing the thin film which has

conductivity, the dry type forming-membranes methods, such as vacuum deposition and reactive sputtering, are mainly used for formation of such electric conduction film from the former.

[0005] Generally, although the conductivity of the transparency electric conduction film becomes high in proportion to thickness, such an opaque degree increases transparency that it becomes reverse relation and thickness becomes large. Moreover, the degree changes with the film quality of the materials variously. In short, since conductivity and transparency have the relation which conflicts to thickness, they need to select the optimal thickness according to the situation of being used for the film quality of the material of the transparency electric conduction film, and it. When the thickness is set to about 20nm or less, while both the rate of the absorption of light and a reflection factor reduce a metal, transparency increases and comes to show the property as the so-called transparency electric conduction film. On the other hand, it is said from the balance of conductivity and transparency as mentioned above that the practical use thickness of the transparency electric conduction film is desirable about 3-15nm.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, since it is necessary mainly from constraint of a heat-resistant allowable temperature of plastic film to suppress membrane formation temperature lowness when metal thin films, such as silver, are deposited on plastic film, and are covered with these conventional approaches and the transparency electric conduction film is formed, both adhesion may become inadequate. Moreover, thermal stress and a thermal strain may be produced by the difference in both coefficient of thermal expansion, and a problem is in adhesion. Although in addition to the main membrane formation process adding pretreatment of substrate membrane formation, protective coat formation, etc. and after treatment, and performing them is usually performed in order to avoid these un-arranging, there is a problem that a production process is complicated in this case. Furthermore, since it will be inevitably accompanied by the vacuum devices of the scale more than fixed in order to perform membrane formation by vacuum evaporation or sputtering, there is a problem that an installation cost becomes high and becomes a cost rise.

[0007] This invention aims at offering the manufacture approach of a transparent conductive base material of having good adhesion it being able to manufacture with a comparatively easy facility, without [without it was accomplished in view of the above-mentioned situation and complicates a process, and] needing a vacuum facility.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 1 is characterized by forming the transparency electric conduction film with which said ultrafine particles combined it with said base material front face by heating after applying the solution which made the solvent distribute the ultra-fine particle covered with the organic substance on a transparent base material.

[0009] since [of 200 degree-C or less extent] firm association of ultrafine particles arises at low temperature comparatively, without it produces thermal stress and a thermal strain by this -- transparency healthy on plastic film -- a conductor -- the film can be formed with high adhesion. moreover, the thing for which baking processing under low temperature and an atmospheric pressure is comparatively performed as a result of using the solution which distributed the ultra-fine particle -- a plastic film top -- transparency -- a conductor -- the film can be formed. For this reason, a transparent conductive base material can be manufactured, without needing a vacuum facility and a complicated process like before.

[0010] Moreover, said ultra-fine particle is characterized by the particle size of the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 2 being 1-20nm in claim 1. Thereby, the characteristic property of an ultrafine particle mentioned above can be used.

[0011] Moreover, said ultra-fine particle is characterized by the manufacture approach of a transparent conductive base material according to claim 3 being a silver ultrafine particle in claim 1 or claim 2. Thereby, the transparent conductive base material excellent in conductivity can be manufactured. Furthermore, silver and TiO₂ If the transparency electric conduction film of multilayers is formed, the transparent conductive base material excellent in permselectivity can

be manufactured.

[0012] Moreover, a transparent conductive base material according to claim 4 is characterized by forming in a transparent base material front face the electric conduction film which consists of a metaled ultrafine particle. It can be used as the very thin film while it has high conductivity, since this electric conduction film is a metal membrane in which the metaled ultrafine particle joined together and was formed. Thereby, transparent conductive base materials which have the permeability and conductivity of light, such as a transparent conductive film and transparent conductive glass, can be offered. Moreover, an ultra-fine particle and a base film will be in the alloy (mixing) condition with which both were mixed by both joint by selecting the suitable combination. Since the gestalt with which a part of ultrafine particles, such as silver, trespass upon the interior of the surface of a base film is taken in connection with this, the adhesion of the formed metal thin film and a base film will become very good.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained with reference to drawing 1 thru/or drawing 5. Drawing 1 shows typically the ultrafine particle covered with the organic substance. here -- an ultra-fine particle 1 -- particle size -- 1-100nm (nano meter) extent -- desirable -- about 1-20nm **** -- it is the detailed metal particles 2 and the front face is covered with the organic substance 3. This ultra-fine particle 1 is obtained in the condition of having been covered with the organic substance, by pyrolyzing under at the temperature which is beyond the temperature to which the organic substance starts decomposition, and disassembles completely for example, an organic metal salt or a metal complex. The silver and the ultrafine particle whose metal is silver specifically As shown in drawing 2, make what saponified the Myristic acid (myristic acid) or the Stearic acid (stearin acid) by the sodium hydroxide react with a silver nitrate, and a straight chain mold fatty-acid salt is compounded. Furthermore, after decomposing thermally and denaturing this at about 250 degrees C under a nitrogen air current, metal particle size can manufacture what was covered by about 5nm by the organic substance in the perimeter by refining. Moreover, this ultra-fine particle can be formed also by decomposing a metal salt thermally in an organic medium, and acquires the condition that an ultra-fine particle and the organic substance carried out ionic bond in this case. Since these ultra-fine particles are covered with the organic substance, good homogeneity and dispersibility are acquired in an organic solvent. Furthermore, an ultra-fine particle dissolves and evaporates a metal in a vacuum, and can be formed also by cooling the gas again.

[0014] And with the gestalt of this operation, this silver and ultrafine particle (ultra-fine particle) are used as a start raw material. A high-concentration solution can be produced without segregating in a solvent, since it has good dispersibility as mentioned above when an organic solvent, for example, a cyclohexane, is made to distribute the ultra-fine particle covered with this organic substance and a solution is produced.

[0015] As shown in drawing 3, this solution is applied on the transparent plastic film 5 made from polyester, and if it holds about about 30 minutes and calcinates at 200 degrees C after desiccation, a solvent volatilizes and can form the thin film 6 which consists of silver which fused by baking and was combined on plastic film. Here, with the property peculiar to an ultrafine particle to fuse at temperature far lower than the melting point of usual silver, in the case of about 5nm particle size, a silver ultrafine particle is fully fused at the temperature of about 200 degrees C, is welded mutually, and forms the conductive film. In addition, the silver thin layer deposited on plastic film by this approach adjusts the particle size and the rate of a compounding ratio of an ultrafine particle when blending silver and an ultrafine particle with a solvent so that it can stop in the range (3-15nm) of the predetermined value of the above-mentioned [the thickness after that baking]. In the manufacture approach of this transparent conductive base material, a desiccation process can also be skipped depending on the case.

[0016] By selecting the combination suitably, a part of surface of plastic film softens with a solvent (part elution), and plastic film and a solvent will be in the so-called alloy (mixing) condition with which both were mixed at the time of desiccation. Since a part of silver and ultrafine particle trespass upon the interior of the surface of plastic film in connection with it,

the formed maximum surface of a silver thin film and plastic film is unified, and both adhesion will become very good. It is avoidable un-arranging [which originates in the lowness of the adhesion often observed with the conventional method by this]. Thus, if the combination about which a part of surface of plastic film is eluted with a solvent is adopted, silver and an ultrafine particle will be unified in the condition of having trespassed upon the interior of an after [heat treatment] plastic film surface.

[0017] Moreover, if thermoplastics system adhesives are mixed to a solvent, the solution which distributed this silver and ultrafine particle to this mixture is applied on plastic film and a heating temperature up is carried out after that, since adhesives will combine with plastic film and will unify, in connection with this, a part of silver and ultrafine particle are incorporated in plastic film. The silver thin film layer with very sufficient adhesion which this combined with plastic film firmly can be obtained.

[0018] Here, suppose as an example that plastic film was produced with polyester. To the shape of a film, polyester carries out heating extension processing and produces the polyethylene terephthalate (PET) obtained by carrying out the polycondensation of a terephthalic acid and the ethylene glycol. Therefore, the adhesives for PET are applicable. As adhesives for PET films, various things are already marketed, for example, the trade name S-400 of polyester, S-424, S-550, and S-430 have a principal component by ***** industrial stock type firm make. The desirable adherends of these [S-400], S-424, S-550, and S-430 are PET/PET, copper/PET, PET/PET, and PP/PET, respectively.

[0019] Moreover, other film can also be added and formed in silver and the ultrafine particle film. For example, as mentioned above, it is the upper and lower sides of a silver film TiO₂. Since the optimal permselectivity is shown when it inserts by the film and is made sandwich structure, in order to form this sandwich structure, a silver film is formed by this invention, and on the other hand, it is TiO₂. The film can be formed by carrying out fixed time amount exposure into the organic gas containing Ti. The example and optical property of this sandwich structure are shown in drawing 4.

[0020] Drawing 5 is drawing showing the manufacturing installation of the transparent conductive base material concerning the gestalt of operation of this invention. Transparent plastic film 11 is ***** (ed) from ***** 12, and is rolled round by the winder 13, and, thereby, plastic film 11 runs continuously in accordance with a predetermined transit path. The plastic film 11 ***** (ed) from ***** 12 runs contacting the field of one of these in the solution 15 held in the spreading tub 14 as a coater first. Thereby, the solution 15 which made the solvent distribute silver and an ultrafine particle is applied to one field (front face) of plastic film 11.

Thermoplastics system adhesives are mixed by the solution 15 if needed.

[0021] Subsequently, after drying by the dryer part 16 equipped with the fan as a dryer, the plastic film 11 to which the solution 15 was applied runs in the baking room 17 as heating apparatus, and is heated about about 30 minutes at the temperature of about 200 degrees C here. Thereby, the solvent on this plastic film volatilizes and welding and the united thin film are mutually formed for ultrafine particle-like silver on plastic film 11. Since this thin film is very thin, it has transparency, and it turns into transparence electric conduction film. In order to perform local exhaust air in the upper part of the above-mentioned baking room 17, the exhaust port 18 is established in it. Then, plastic film 11 is rolled round by the winder 13. in addition, since there is generally a remarkable difference in the time amount which spreading of a solution 15 takes, and the time amount which desiccation and baking take, it is required to be alike to that extent, to respond and to incorporate the device in which the pass time of a dryer part 16 and the baking room 17 can be adjusted.

[0022] In the manufacturing installation of this transparent conductive base material, since a special vacuum processing room is unnecessary, compared with the manufacturing installation of the conventional vacuum deposition method or the sputtering method, it can consider as far cheap equipment. Moreover, since a transparent conductive base material can be manufactured continuously, high manufacture effectiveness can be acquired. In addition, in the above-mentioned manufacturing installation, a dryer is also omissible depending on the case.

[0023]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, it is comparatively low temperature and the transparent electric conduction film which consists of a particle can be formed on base materials, such as plastic film, from the solution which moreover distributed the ultrafine particle in the state of the atmospheric pressure. Therefore, a transparent conductive base material can be manufactured simple and cheaply, without needing the vacuum devices conventionally needed by vacuum deposition or the sputtering method, without complicating a process like a conventional method. Moreover, since an ultrafine particle is used, the thermal stress and the thermal strain which the adhesion over base materials, such as plastic film of the transparent electric conduction film, can be raised, and originate in a differential thermal expansion can be reduced sharply.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-176339

(P2001-176339A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 B 4 K 0 4 4
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	B 5 G 3 2 3

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-362971

(22) 出願日 平成11年12月21日 (1999. 12. 21)

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 小村 直明

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社

荏原製作所内

(74) 代理人 100091498

弁護士 渡邊 勇 (外1名)

Pターム(参考) 4K044 AA16 AB02 BA08 BB01 BB15

BC14 CA24 CA27 CA53

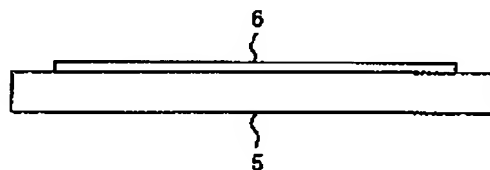
5G323 BA01 BB01 BC01

(54) 【発明の名称】 透明導電性基材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 工程を複雑化することなく、また真空設備を必要とすることなく、比較的簡単な設備で製造可能で、且つ良好な透明導電膜との密着性を有する透明導電性基材の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 有機物で被覆された金属超微粒子1を溶媒に分散させた溶液を、透明な基材5上に塗布した後、加熱することにより基材表面に超微粒子2同士が結合した透明導電膜6を形成する。



(2)

特開2001-176339

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機物で被覆された金属超微粒子を溶媒に分散させた溶液を、透明な基材上に塗布した後、加熱することにより前記基材表面に前記超微粒子同士が結合した透明導電膜を形成することを特徴とする透明導電性基材の製造方法。

【請求項2】 前記金属超微粒子は、粒径が1～20nmであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項3】 前記金属超微粒子は、銀の超微粒子であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項4】 透明な基材表面に、金属の超微粒子からなる導電膜を形成したことを特徴とする透明導電性基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明なプラスチックフィルム等の基材上に透明導電膜を形成した透明導電性基材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】透明導電膜を透明なプラスチックフィルム上に形成したものは、透明導電性フィルムとして、太陽電池や表示素子、光電変換装置等の電極膜として広く用いられている。透光性面状発熱体、帯電防止表示窓のような電気的用途、及び熱線遮断窓や太陽集熱器用選択透過膜のような光学の用途にも用いられ、広範な分野に展開出来る機能を持っている。ここで透明導電性フィルムとは、本来電気絶縁体である透明な高分子樹脂からなるフィルム上に透明性を有しつつ且つ導電性を有する透明導電膜を形成したフィルムである。上記透明導電膜は、大きな導電性と可視領域での良好な透光性を併せ持ち、更に赤外領域での反射能が高いことが要求されている。一方で、導電膜を大別すると、実用上金属膜と酸化

物半導体膜に分けられ、前者の例としては、Au、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Cr、Rh膜等があり、後者の例としては、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Cd 、 SnO_2 、 CdO 膜等がある。このうち、銀（Ag）を用いる場合、特に銀の良好な電気伝導性を生かして、電極配線等の選択的な導電膜として利用されることが多くなっている。

【0003】ここで、金属の薄膜を用いた透明導電膜としては、金によるものは導電性が $10 \sim 10^2 \Omega/\square$ であり、透明性が70～80%と良好であるが、下地である例えばポリエステルフィルムとの密着性があまり良くなく、導電性及び透明性はAuよりも多少落ちるがPdの薄膜が実用化されている。ここでこのような金属薄膜を用いた透明導電性膜は金属の薄膜をスパッタリング法で形成することが一般的である。また、酸化物半導体膜を用いた透明導電性膜の例としては、錫をドーブした酸

化インジウム（Indium Tin Oxide: ITO）が導電性が $10^2 \sim 10^3 \Omega/\square$ であり、透明性が80～88%であるので、 SnO_2 に比較して化学的安定性において若干劣るが、透明性、導電性において優れており、広く用いられている。このITO膜の形成法としては、錫を添加した酸化インジウムを用いた真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられている。また、酸化物半導体膜と金属薄膜とのサンドイッチ状の膜である、 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 膜は、導電性及び透明性が、 $1 \sim 10 \Omega/\square$ 及び75～85%であり、導電性及び透明性が良好であることが知られている。また、高分子電解質膜の導電性及び透明性は、 $10^0 \sim 10^{10} \Omega/\square$ （湿度に依存）及び80～85%である。

【0004】このような透明導電性膜は、基材となる高分子ベースフィルム上に透明で且つ導電性を有する荷膜を形成・堆積することによって作成しているが、このような導電膜の形成には、従来から真空蒸着や反応性スパッタリング等の乾式成膜法が主に用いられている。

【0005】一般に、透明導電膜の導電性は膜厚に比例して高くなるが、透明性は逆の関係となり、膜厚が大きくなるほど不透明の度合いが増加する。また、その度合いは、膜材質によって種々変化する。要するに、導電性と透明性は、膜厚に対して相反する関係にあるので、透明導電膜の膜材質及びそれに用いられる状況に応じて、最適な膜厚を選定する必要がある。金属はその厚さを20nm程度以下にした場合、光の吸収率と反射率が共に低減すると共に、透明性は増加し、所謂透明導電膜としての性質を示すようになる。一方、前述のように導電性と透明性との兼ね合いから透明導電膜の実用厚さは、3～15nm程度が望ましいと言われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、これらの従来の方法により、銀等の金属薄膜をプラスチックフィルム上に堆積して被覆し透明導電膜を形成すると、主としてプラスチックフィルムの耐熱許容温度の制約から、成膜温度を低めに抑えることが必要となるため、両者の密着性が不十分となる場合がある。また、両者の熱膨張率の違いによって、熱応力や熱歪を生じる場合があり、密着性に問題がある。これらの不都合を回避するために、主成膜工程に加えて、下地成膜、保護膜形成等の前処理、後処理を追加して行うことが通常行われているが、この場合には製造工程が複雑化するという問題がある。更に、蒸着やスパッタリングによる成膜を行うには、一定以上の規模の真空装置を必然的に伴うことになるので、設備費が高くなりコストアップになるという問題がある。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みて為されたもので、工程を複雑化することなく、また真空設備を必要とすることなく、比較的簡単な設備で製造可能で、且つ良好な密着性を有する透明導電性基材の製造方法を提供す

(3)

特開2001-176339

3

ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の透明導電性基材の製造方法は、有機物で被覆された金属超微粒子を溶媒に分散させた溶液を、透明な基材上に塗布した後、加熱することにより前記基材表面に前記超微粒子同士が結合した透明導電膜を形成することを特徴とする。

【0009】これにより、200℃以下程度の比較的低温で超微粒子同士の強固な結合が生じるため、熱応力や熱歪を生じることなく、プラスチックフィルム上に健全な透明導電膜を高い密着性を持って形成することができる。また、金属超微粒子を分散させた溶液を用いる結果、比較的低温、かつ大気圧下の焼成処理を施すことによって、プラスチックフィルム上に透明導電膜を形成することができる。このため、従来のように真空設備や複雑なプロセスを必要とせず、透明導電性基材を製造することができる。

【0010】また、請求項2に記載の透明導電性基材の製造方法は、請求項1において、前記金属超微粒子は、粒径が1～20nmであることを特徴とする。これにより、上述した超微粒子の特有の性質を利用することができる。

【0011】また、請求項3に記載の透明導電性基材の製造方法は、請求項1又は請求項2において、前記金属超微粒子は、銀の超微粒子であることを特徴とする。これにより、導電性に優れた透明導電性基材を製造できる。さらに、銀と TiO_2 の多層膜の透明導電膜を形成すれば、選択透過性に優れた透明導電性基材を製造できる。

【0012】また、請求項4に記載の透明導電性基材は、透明な基材表面に、金属の超微粒子からなる導電膜を形成したことを特徴とする。この導電膜は、金属の超微粒子が結合して形成された金属膜であるので、高い導電性を有すると共に、極めて薄い膜とすることができる。これにより、光の透過性と導電性とを兼ね備えた透明導電性フィルムや透明導電性ガラス等の透明導電性基材を提供することができる。また、金属超微粒子とベースフィルムとはその適当な組合せを選定することによって、両者の接合部で両者が混じり合ったアロイ（ミキシング）状態になる。これに伴って、ベースフィルムの表層内部に銀等の超微粒子の一部が侵入する形態をとるので、形成した金属薄膜とベースフィルムの密着性が極めて良好なものとなる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図1乃至図5を参照して説明する。図1は、有機物で被覆された超微粒子を模式的に示す。ここで、金属超微粒子1とは、粒径が1～100nm（ナノメートル）程度、好ましくは1～20nm程度の極く微細な金属粒子2であ

4

り、その表面が有機物3で被覆されている。この金属超微粒子1は、例えば、有機金属塩又は金属錯体を有機物が分解を開始する温度以上で且つ完全に分解する温度未満で熱分解することにより、有機物で被覆された状態で得られる。具体的には、例えば、金属が銀である銀・超微粒子は、図2に示すように、Myristic酸（ミリスチン酸）又はStearic酸（ステアリン酸）を水酸化ナトリウムで鹸化したものを硝酸銀と反応させて直鎖型脂肪族塩を合成し、更にこれを窒素気流下で250℃程度で加熱分解して変性させた後、縮合することによって、金属粒径が5nm程度で、その周囲を有機物で被覆されたものを製造することができる。また、この金属超微粒子は、金属塩を有機媒体中で加熱分解することによっても形成でき、この場合は金属超微粒子と有機物とがイオン結合した状態を得る。これらの金属超微粒子は有機物で被覆されているので有機溶媒中で良好な均一・分散性が得られる。更にまた、金属超微粒子は、金属を真空中で溶解・蒸発させ、そのガスを冷却することによっても形成できる。

【0014】そして、本実施の形態では、この銀・超微粒子（金属超微粒子）を出発原料として使用する。この有機物で被覆された金属超微粒子を有機溶媒、例えばシクロヘキサンに分散させて溶液を作製すると、上述したように良好な分散性を有するため、溶媒中に偏析することなく、高濃度の溶液を作製できる。

【0015】図3に示すように、この溶液をポリエステル製の透明なプラスチックフィルム5上に塗布し、乾燥後、例えば200℃で約30分程度保持して焼成すれば、溶媒は揮発し、焼成により溶融して結合した銀からなる導電膜6をプラスチックフィルム上に形成することが出来る。ここで、銀の超微粒子は通常の銀の融点よりはるかに低い温度で溶融するという超微粒子特有の性質によって、5nm程度の粒径の場合、200℃程度の温度で十分に溶融して相互に融着し、導電性膜を形成する。なお、この方法によってプラスチックフィルム上に堆積する銀薄膜は、その焼成後の厚さを前述の所定の値の範囲（3～15nm）内に抑えることが出来るように、銀・超微粒子を溶媒に配合するときの超微粒子の粒径及び配合比率を調整する。この透明導電性基材の製造方法において、場合によっては、乾燥工程を省略することもできる。

【0016】プラスチックフィルムと溶媒は、その組み合わせを適当に選定することによって、プラスチックフィルムの表層の一部が溶媒によって軟化（一部溶出）し、乾燥時には両者の混じりあった所謂アロイ（ミキシング）状態になる。これに伴って、プラスチックフィルムの表層内部に銀・超微粒子の一部が侵入するので、形成された銀薄膜とプラスチックフィルムの最表層は一体化し、両者の密着性は極めて良好なものとなる。これにより、従来法でしばしば観察されている密着性の低さに

(4)

特開2001-176339

5

6

起因する不都合を回避できる。このように、溶媒によってプラスチックフィルムの表層の一部が溶出する組み合わせを採用するようによれば、銀・超微粒子は熱処理後プラスチックフィルム表層内部に侵入した状態で一体化する。

【0017】また、溶媒に熱可塑性樹脂系接着剤を混合し、この混合体に該銀・超微粒子を分散した溶液を、プラスチックフィルム上に塗布してその後加熱昇温すれば、接着剤がプラスチックフィルムと結合して一体化するので、これに伴って銀・超微粒子の一部がプラスチックフィルム中に取り込まれる。これにより、プラスチックフィルムと強固に結合した極めて密着性の良い銀薄膜層を得ることが出来る。

【0018】ここで、一例として、プラスチックフィルムをポリエステルで作製したとする。ポリエステルは、テレフタル酸とエチレングリコールとを重合して得られるポリエチレンテレフタレート（PET）をフィルム状に加熱延伸加工して作製する。したがって、PET用の接着剤を応用することが出来る。PETフィルム用接着剤としては、既に市販のものが市販されており、例えば、緑化学工業株式会社製で主成分がポリエステルの商品名S-400、S-424、S-550、S-430がある。これらS-400、S-424、S-550、S-430の望ましい接着剤は、それぞれPET/PET、銅/PET、PET/PET、PP/PETである。

【0019】また、銀・超微粒子膜に他の膜を追加して形成することもできる。例えば、上述したように、銀膜の上下をTiO₂膜で挟んでサンドイッチ構造にした場合に、最適な選択透過性を示すので、このサンドイッチ構造を形成するために、銀膜を本発明により形成し、一方TiO₂膜を、Tiを含む有機ガス中に一定時間暴露することによって形成することが出来る。このサンドイッチ構造の具体例とその光学特性を図4に示す。

【0020】図5は、本発明の実施の形態に係る透明導電性基材の製造装置を示す図である。透明なプラスチックフィルム11は、巻出し機12から巻出されて巻取り機13により巻取られるようになっており、これによりプラスチックフィルム11は、所定の走行経路に沿って連続的に走行するようになっている。巻出し機12から巻出されたプラスチックフィルム11は、先ず、塗布装置としての塗布槽14に収容された溶液15にその一方の面を接触させつつ走行する。これにより、銀・超微粒子を溶媒に分散させた溶液15がプラスチックフィルム11の一方の面（表面）に塗布される。溶液15には、必要に応じて熱可塑性樹脂系接着剤が混合される。

【0021】次いで、溶液15を塗布されたプラスチックフィルム11は、乾燥装置としてのファンを備えた乾燥部16で乾燥された後、加熱装置としての焼成室17内を走行し、ここで200℃程度の温度で約30分程度

加熱される。これにより、該プラスチックフィルム上の溶媒は揮発し超微粒子状の銀が相互に融着・結合した薄膜がプラスチックフィルム11上に形成される。この薄膜は極めて薄いので透明性を有し、透明導電膜となる。上記焼成室17の上部には局部排気を行うため排気口18が設けられている。その後、プラスチックフィルム11は巻取り機13に巻き取られる。なお、一般に、溶液15の塗布に要する時間と乾燥、焼成に要する時間にはかなりの差があるので、その程度に応じて、乾燥部16、焼成室17の通過時間を調整出来る機構を組み込むことが必要である。

【0022】この透明導電性基材の製造装置においては、特別な真空処理室は不要なので、従来の真空蒸着法やスパッタリング法の製造装置に比べて、はるかに安価な装置とすることが出来る。また、連続的に透明導電性基材を製造することが出来るので、高い製造効率を得ることが出来る。なお、上記製造装置において、場合によっては、乾燥装置を省略することも出来る。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、比較的低い温度で、しかも大気圧状態で超微粒子を分散させた溶液から、プラスチックフィルム等の基材上に微粒子からなる透明導電膜を形成することが出来る。従って、従来法のように工程を複雑化することなく、従来の蒸着法やスパッタリング法で必要としていた真空装置を必要とすることなく、簡便かつ安価に透明導電性基材を製造することが出来る。また、超微粒子を用いるので、透明導電膜のプラスチックフィルム等の基材に対する密着性を向上させることができ、かつ熱膨張差に起因する熱応力、熱歪を大幅に低減することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】超微粒子の構造を模式的に示す図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る基材上に形成した透明導電膜を模式的に示す図である。

【図3】銀・超微粒子の製造工程を示す図である。

【図4】銀膜の上下をTiO₂膜で挟んだサンドイッチ構造の具体例とその光学特性を示す図である。

【図5】本発明の実施の形態に係る透明導電性基材の製造装置を示す図である。

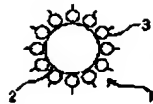
【符号の説明】

- | | |
|----|---------------|
| 1 | 有機物で被覆された超微粒子 |
| 2 | 金属粒子 |
| 3 | 有機物 |
| 5 | 基材 |
| 6 | 透明導電膜 |
| 11 | プラスチックフィルム |
| 14 | 塗布槽（塗布装置） |
| 15 | 溶液 |
| 16 | 乾燥部（乾燥装置） |
| 17 | 焼成室（加熱装置） |

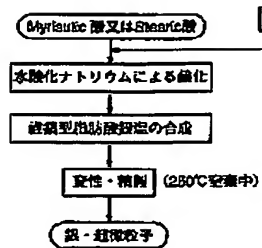
(5)

特開2001-176339

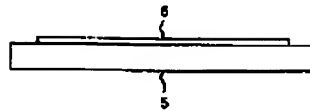
【図1】



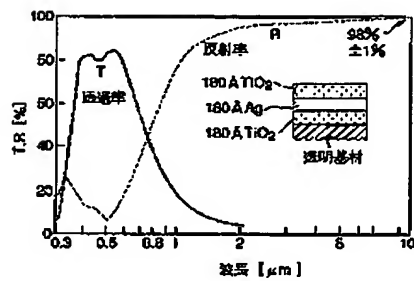
【図2】



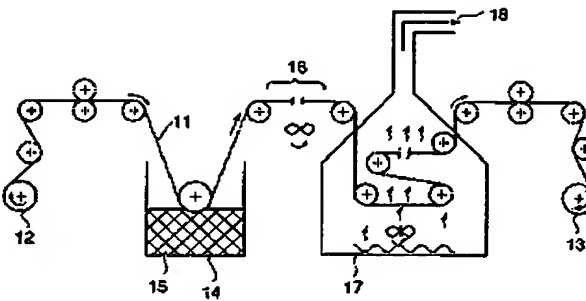
【図3】



【図4】



【図5】



特開2001-176339

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成15年2月14日(2003. 2. 14)

【公開番号】特開2001-176339(P2001-176339A)

【公開日】平成13年6月29日(2001. 6. 29)

【年号号数】公開特許公報13-1764

【出願番号】特願平11-362971

【国際特許分類第7版】

H01B 13/00 503

C23C 26/00

【F I】

H01B 13/00 503 B

C23C 26/00 B

【手続補正言】

【提出日】平成14年11月13日(2002. 11. 13) * 【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象言類名】図面

* 【図2】

